

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09176520 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 07 . 97**

(51) Int. Cl

**C09D 5/00  
C08J 7/04  
C08L 67/00  
C09D167/00**

(21) Application number: **07349783**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(22) Date of filing: **21 . 12 . 95**

(72) Inventor: **KITAHARA SHIZUO  
IKEDA SHINYA**

**(54) PRIMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE  
HAVING PRIMER LAYER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the above composition containing a specific polyester and an organic solvent, capable of remarkably improving the adhesivity of a substrate such as a nonpolar substrate with various coating materials, effective for improving the printability and useful for electrical and electronic parts, automobile parts, etc.

**SOLUTION:** This composition contain (A) a polyester having a weight-average molecular weight of

1,000-1,000,000 and a basicity of 1-200mgKOH/g, (B) an organic solvent such as an aromatic hydrocarbon and optionally further (C) a binder compound such as an unsaturated polyester resin or a (modified) olefin resin. The component A can be produced e.g. by the polycondensation of (A<sub>1</sub>) a polybasic carboxylic acid component with (A<sub>2</sub>) a polyhydric alcohol component using a polybasic carboxylic acid or a polyhydric alcohol containing nitrogen in the molecule (e.g. 2,6-pyridinediacetic acid or N-butyl diethanolamine) as a part of the component A<sub>1</sub> or A<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176520

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 5/00	PPF		C 09 D 5/00	PPF
C 08 J 7/04	CES		C 08 J 7/04	CESE
C 08 L 67/00	LNZ		C 08 L 67/00	LNZ
C 09 D 167/00	PLC		C 09 D 167/00	PLC

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全15頁)

(21)出願番号 特願平7-349783  
(22)出願日 平成7年(1995)12月21日

(71)出願人 000229117  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(72)発明者 北原 静夫  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内  
(72)発明者 池田 新也  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 プライマー組成物およびプライマー層を有する成形体

(57)【要約】

【課題】 ゴムや合成樹脂の基材との密着性に優れ、且つ、塗装によって形成される塗膜との密着性に優れたプライマー層を形成することができるプライマー組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量が1,000~1,000,000で塩基価が1~200mgKOH/gのポリエステルと有機溶媒とを含んでなるプライマー組成物。基材表面に該プライマー組成物からなるプライマー層が形成された成形体、およびその塗装品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が1,000～1,000,000で塩基価が1～200mg KOH/g のポリエステルと有機溶媒とを含んでなるプライマー組成物。

【請求項2】 さらにバインダー化合物を含んでなる請求項1記載のプライマー組成物。

【請求項3】 基材と該基材表面上に形成された請求項1または2記載のプライマー組成物からなるプライマーレン層とから構成されてなる成形体。

【請求項4】 基材、該基材表面上に形成された請求項1または2記載のプライマー組成物からなるプライマーレン層、および該プライマーレン表面上に形成された塗膜からなる塗装された成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プライマー組成物に関し、さらに詳しくは合成樹脂、ゴムなどの基材に対し良好な密着性を発現するポリエステルを含んでなるプライマー組成物に関する。さらに、本発明は、基材表面上に上記プライマー組成物の層が形成されてなる成形体、および、そのような成形体のプライマーレン表面上に塗膜が形成された塗装成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】周知の通り、ポリオレフィンなどの炭化水素系重合体樹脂、およびエチレン-プロピレン系ゴムなどは優れた諸物性を有し、比較的安価なことから広く用いられているが、分子内に極性基がないために、塗膜の付着性が低く、実用的な接着強度が得られないという問題を有している。さらに、炭化水素重合体同士の接着、または金属、他の樹脂もしくはゴムとの接着に際しても同様な理由から接着が難しいことが知られている。

【0003】従来、このような欠点に対し、(1)サンドペーパーなどで表面を研磨する、(2)紫外線照射を行う、(3)リン酸やアルデヒド類等の薬品を処理する、(4)塩素化ポリプロピレンとエチレンジアミンの混合物などのプライマーで処理するなどの方法が知られているが、作業環境上の問題および作業工程が煩雑なわりには塗料の密着性または接着性が必ずしも充分とは言えなかった。また、特公昭60-23779号公報には、水添ポリヒドロキシポリブタジエンとエチレン-ブロピレン系共重合体とからなるプライマー組成物に関する技術が開示されているが、基材マトリックスとのアンカー効果の点で充分でなく、特に剥離強度が必ずしも充分とは言えなかった。

【0004】従来、かかるプライマーとしては、例えば、スチレン・ブタジエンブロック共重合体に水酸基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ビニル単量体をグラフト共重合したものを作成するプライマー組成物(特開平2-10168号公報)、およびスチレン・イソブレンブロック共重合体に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸などをグラ

フト共重合したものを主成分とするプライマー組成物

(特開平4-264174号公報)等が開示されている。しかしながら、これらの変成ブロック共重合体を主成分とするプライマー組成物では、基材上に適用するに先立って、トリクロロエタンなどの塩素系溶剤を用いて蒸気洗浄するなどの前処理を基材に施す必要があり、近年の地球環境保護の立場から改善が求められている。

【0005】塩素系溶剤による前処理を必要としないプライマー組成物としては、例えば、スチレン・イソブレン・スチレンのブロック共重合体に水酸基を有するエチレン性不飽和単量体をグラフト共重合させたものを主成分とするプライマー組成物が知られている(特開平6-329977号公報)。しかしながら、この組成物では、基材に対するアンカー効果が十分でなく、基材との付着性が十分でない等の問題点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭化水素系重合体からなる樹脂またはゴムなどの極性が小さい材料からなる基材であっても、その表面を特殊な前処理を施すことなく、基材との密着性に優れたプライマーレン層を形成することができ、しかも、塗装によって、その表面上に密着性に優れた塗膜を形成することができるプライマー組成物を提供することにある。さらに、他の目的は、塗装によって、その表面上に密着性に優れた塗膜を形成することができる成形体、ならびにそのような成形体の塗装品を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、重量平均分子量が1,000～1,000,000で塩基価が1～200mg KOH/g のポリエステルと有機溶媒とを含んでなるプライマー組成物が提供される。本発明に従えば、さらに、基材と、該基材表面上に形成された上記プライマー組成物からなるプライマーレン層とから構成されてなる成形体が提供される。本発明に従えば、さらに、基材と、該基材表面上に形成された上記プライマー組成物からなるプライマーレン層、および該プライマーレン表面上に形成された塗膜からなる塗装された成形体が提供される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

## ポリエステル

本発明に使用されるポリエステルは、重量平均分子量が1,000～1,000,000で塩基価が1～200mg KOH/g であることを特徴とする。

【0009】ポリエステルの分子量は、ゲルパミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、1,000～1,000,000、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは5,000～100,000の範囲である。ポリエステルの分子量が過度に小さくて

も、過度に大きくともアンカー効果が充分でなく、付着性及び剥離強度に劣り好ましくない。

【0010】ポリエステルの塩基価は、JIS K2501に準じて測定される値で、1~200mg KOH/g、好ましくは5~150mg KOH/g、より好ましくは10~100mg KOH/gの範囲である。塩基価が過度に小さいと塗料との密着性に劣り、逆に、過度に大きいと基材との付着性に劣り、ともに好ましくない。

【0011】本発明で使用されるポリエステルの製造方法は、格別制限はされないが、例えば、多価カルボン酸成分(A)と多価アルコール成分(B)とを縮重合するポリエステルの製造方法において、多価カルボン酸成分あるいは多価アルコール成分の一部として分子内に少なくとも1つの窒素原子を有する多価カルボン酸(C1)および分子内に少なくとも1つの窒素原子を有する多価アルコール(C2)から選ばれる少なくとも一つの窒素原子含有成分(C)を使用することで製造できる。

【0012】多価カルボン酸成分(A)は、ポリエステルの合成反応で使われるものであれば格別制限はないが、通常、二価カルボン酸または三価カルボン酸と三価以上カルボン酸とを併用して用いることができる。

【0013】二価カルボン酸としては、直鎖状、分岐状、環状および芳香族などのいずれであってもよいが、特に、二価の高級カルボン酸を用いると、プライマー組成物の基材との付着強度が高度に改善され好適である。二価高級カルボン酸の炭素数は、通常8個以上、好ましくは10~200個、より好ましくは20~80個の範囲である。

【0014】二価カルボン酸の具体例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ピメリシン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、スペリン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルイソフタル酸、セバシン酸、ラシル酸、ポリアルキレン琥珀酸、重合脂肪酸中のダイマーなどが挙げられる。これらの中でも、スペリン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルイソフタル酸、セバシン酸、ラシル酸、ポリアルキレン琥珀酸、ダイマー酸などが好ましく、ポリアルキレン琥珀酸およびダイマー酸から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。これらの二価カルボン酸は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0015】重合脂肪酸は、高級脂肪酸を重合したものであって、通常炭素数が8~24、好ましくは16~20の飽和または少なくとも一つの不飽和結合を有する脂肪族またはそれらの脂肪族エステル誘導体を重合して得られる重合酸の総称である。好ましい重合脂肪酸は、オレイン酸、リノール酸、リシノレイン酸、エレオステアリン酸などの不飽和脂肪酸を重合したものであり、重合脂肪酸中に残存する不飽和炭素-炭素結合を水素添加し

たものであってもよい。重合脂肪酸の構造解析は、D. H. Mc mahonらにより報告されている(J. Am. Oil. Chem. Soc., 51, 522 (1974))。ダイマー酸は、これらの重合脂肪酸の中の二価のカルボン酸成分を示し、後記するトリマー酸は、これらの重合脂肪酸の中の三価のカルボン酸成分を示す。

【0016】ポリアルキレン琥珀酸は、一般式(1)



(式中のR<sup>1</sup>は、低級アルケンの重合体鎖である。)で表される。R<sup>1</sup>は、低級アルケンの重合体鎖であって、好ましくは低級アルケンがエチレン、プロピレンおよびブチレンから選ばれた少なくとも1種であって、その重合度は10~300の範囲である。

【0017】これらの二価カルボン酸は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。二価カルボン酸の使用量は、全多価カルボン酸成分の全量か、あるいは三価以上のカルボン酸と併用する場合は、全多価カルボン酸成分中の通常50~99.9重量%、好ましくは60~99.5重量%、より好ましくは70~99重量%の範囲である。

【0018】三価以上のカルボン酸としては、三個以上のカルボキシル基を有するものであれば格別限定されないが、特に、三価以上の高級カルボン酸を用いると、プライマー組成物の基材との付着強度が高度に改善され好適である。三価以上の高級カルボン酸の炭素数は、通常8個以上、好ましくは10~200個、より好ましくは20~80個の範囲である。

【0019】三価以上のカルボン酸の具体例としては、例えば、トリメリット酸、トリカルバリル酸、カンホロン酸、トリメシン酸、重合脂肪酸中のトリマー酸などが挙げられる。これらの中でも、トリメシン酸、トリマー酸などが好ましく、トリマー酸が特に好ましい。

【0020】これらの三価以上のカルボン酸は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。三価以上のカルボン酸の使用割合は、全カルボン酸成分中の通常0.1~50重量%、好ましくは0.5~40重量%、より好ましくは1~30重量%の範囲である。

【0021】多価カルボン酸成分として、本発明の効果を損なわない範囲であれば、蟻酸、酢酸、酪酸、2-メチルプロパン酸、吉草酸、イソオクチル酸、イソノナノイック酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、リノール酸、オレイン酸、エライジン酸などの一価カルボン酸を併用してもよい。その許容量は、一般に全多価カルボン酸成分中の20重量%以下である。

【0022】多価アルコール成分(B)は、ポリエステルの合成反応で使われるものであれば格別制限はない

が、通常、二価アルコールまたは二価アルコールと三価以上のアルコール及び分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種とを併用して用いることができる。

【0023】二価アルコールとしては、ポリエステルの合成反応に使用されるものであれば特に制限されないが、例えば、アルカンジオール、シクロアルカンジオール、芳香族系ジオール、オリゴオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、エステルジオール、ヒンダードグリコールなどが挙げられる。これらの中では、アルカンジオール、ポリオキシアルキレングリコール、ヒンダードグリコールなどが好ましく、特にアルカンジオール、ヒンダードグリコールが好ましい。

【0024】アルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールなどの炭素数が4~9のアルカンジオールが好ましい。

【0025】シクロアルカンジオールとしては、例えば、シクロ-ペンタシ-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、シクロオクタン-1, 4-ジオール、2, 5-ノルボルナンジオールなどが挙げられる。

【0026】芳香族系ジオールとしては、例えば、p-キシリレンジオール、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 5-ナフタレンジオールなどが挙げられる。

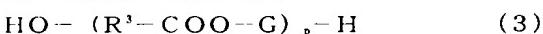
【0027】オリゴオキシアルキレングリコールおよびポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン等の酸化アルキレンの単独もしくは混合物を公知の方法で重合することで得られるものを用いることができ、例えば、一般式(2)



で表さわれる。ここで、R<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基、エチル基などの低級アルキル基を示し、好ましくは水素原子である。mは、1~6の整数を示し、好ましくは1~4の整数である。nは、2~1, 000の整数を示し、好ましくは5~500、より好ましくは10~100の整数である。具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのオリゴオキシアルキレングリコール；ポリエチ

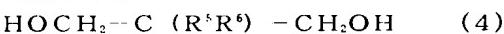
レンゲリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールなどが挙げられ、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどである。

【0028】エステルジオールとしては、例えば、特開平6-116372号公報に開示されるβ-ブロピオラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カブロラクトンなどのラクトンとエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの(ポリ)アルキレングリコールの開環生成物が挙げられ、例えば、一般式(3)



で表される。ここで、R<sup>3</sup>は、炭素数2~6のアルキレン基を示す。pは、2~1, 000の整数を示し、好ましくは5~500、より好ましくは10~100の整数である。Gは、-(CH<sub>2</sub>CHR<sup>4</sup>O)<sub>q</sub>-基を示し、式中のqは1~4の整数で、R<sup>4</sup>は水素原子あるいはメチル基などの低級アルキル基を示す。

【0029】ヒンダードグリコールとしては、例えば、一般式(4)



で表される。ここで、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立してアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、特に制限はないが、通常1~50個、好ましくは1~20個、より好ましくは2~10個である。かかるヒンダードグリコールの具体例としては、例えば、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブロピル-2-ベンチル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。

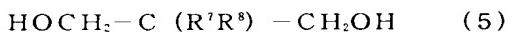
【0030】これらの二価アルコールは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。二価アルコールの使用割合は、全多価アルコール成分中の全量か、あるいは三価以上のアルコール及び、または分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを併用する場合は、全多価アルコール成分中の通常50~99.9重量%、好ましくは60~99.5重量%、より好ましくは70~99重量%の範囲である。

【0031】三価以上のアルコールとしては、三個以上のヒドロキシル基を有するものであれば格別限定されない。三価以上のアルコールの具体例としては、例えば、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロールなどのグリセロール化合物；ソルビトール、グルコース、マ

シニトール、ショ糖、ブドウ糖などの糖類；などが挙げられる。

【0032】三価以上のアルコールとして、一般式

(5)

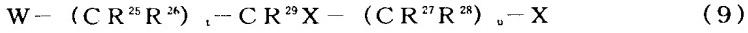
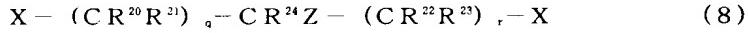
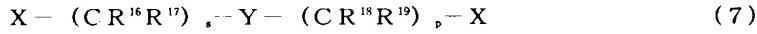


で表される三価以上のヒンダードアルコールを用いることができる。式中のR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、それぞれ独立してアルキル基またはヒドロキシル基を有するアルキル基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の少なくとも一つがヒドロキシル基を有するアルキル基である。ここで、アルキル基の炭素数は、特に制限はないが、通常1～50個、好ましくは1～20個、より好ましくは2～10個である。かかる三価以上のヒンダードアルコールの具体例としては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0033】分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物としては、例えば、重合脂肪酸のダイマー酸グリシジルエステル、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、脂肪族二塩基酸のグリシジルエーテルなどが挙げられ、好ましくは重合脂肪酸のダイマー酸グリシジルエステルである。

【0034】これらの三価以上のアルコールおよび分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。三価以上のアルコールおよび該エポキシ化合物の使用割合は、三価以上のアルコールと該エポキシ化合物との合計量が全多価アルコール成分中の0.1～50重量%、好ましくは0.5～40重量%、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

【0035】多価アルコール成分として、本発明の効果を損ねない範囲で、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ネオペンチルアルコール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2,3,3-トリメチル-2-ブタノール、1-デカノール、ノニルアルコールなどの一価アルコールを併用してもよい。一般にその許容量は、全多価\*



【0040】式(6)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または分岐してもよいアルキル基、好ましくは水素原子または低級アルキル基、より好ましくは水素原子を示す。R<sup>15</sup>は、分岐してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、その炭素数は、通常1～20個、好ましくは1～12個、より好ましくは1～8個である。Xは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示す。m、nは、それぞれ

\* アルコール成分中の20モル%以下である。

【0036】分子内に少なくとも一つの窒素原子を有する多価カルボン酸(C1)および分子内に少なくとも一つの窒素原子を有する多価アルコール(C2)から選ばれる少なくとも一つの窒素原子含有成分(C)は、分子内に少なくとも一つの窒素原子を有するものであれば特に制限はないが、通常、窒素原子含有基や窒素原子含有複素環などの形として分子内に窒素原子を有する。

【0037】窒素原子含有基としては、例えば、アミノ基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、シアノ基、ニトロ基、イソシアナト基などが挙げられる。これらの中でも、アミノ基、アミド基、シアノ基などが好ましく、アミノ基が特に好ましく、第3級アミノ基が最も好ましい。第3級アミノ基としては、例えば、一般式N R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>(式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。)で表され、具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基などのジ低級アルキルアミノ基；メチルフェニルアミノ基、エチルフェニルアミノ基などのアルキルアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基；メチルベンジルアミノ基などのアルキルアラルキルアミノ基；などが挙げられ、好ましくはジ低級アルキルアミノ基である。

【0038】窒素原子含有複素環としては、例えば、アジリジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピラゾール環、モルホリン環、ピペラジン環、ピロール環、ピリジン環、ピリミジン環、プリン環、キノリン環、トリアシン環などが挙げられる。これらの中でも、N-置換アジリジン環、N-置換ピロリジン環、N-置換ピペリジン環、N-置換ピラゾール環、N-置換モルホリン環、N-置換ピペラジン環、ピロール環、ピリジン環、ピリミジン環、プリン環、キノリン環、トリアシン環などの第3級アミンのヘテロ環が好ましく、ピリジン環が特に好ましい。

【0039】窒素原子含有多価成分の具体例としては、例えば、下記一般式(6)～(9)で表される二価成分が挙げられる。



独立して0～10の整数、好ましくは1～6の整数、さらに好ましくは1～4の整数を示す。

【0041】式(7)中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または分岐してもよいアルキル基、好ましくは水素原子または低級アルキル基、より好ましくは水素原子を示す。Xは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示す。Yは、窒素原子含有複素環、好ましくは炭素数5～6個の窒素原子含有複素

環を示す。s、pは、それぞれ独立して0～10の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～4の整数を示す。

【0042】式(8)中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または分岐してもよいアルキル基、好ましくは水素原子または低級アルキル基、より好ましくは水素原子を示す。R<sup>24</sup>は、水素原子または分岐してもよいアルキル基、好ましくは低級アルキル基を示す。Xは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示す。Zは、窒素原子含有基または窒素原子含有複素環、好ましくは炭素数2～10の第3級アミノ基または炭素数5～6の窒素原子含有複素環を示す。p、rは、それぞれ独立して0～10の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～4の整数を示す。

【0043】式(9)中、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または分岐してもよいアルキル基、好ましくは水素原子または低級アルキル基、より好ましくは水素原子を示す。R<sup>29</sup>は、水素原子、分岐してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、好ましくは水素原子または分岐してもよい低級アルキル基を示す。Xは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示す。Wは、窒素原子含有基または窒素原子含有複素環を示し、好ましくは炭素数が2～10の第3級アミノ基または炭素数5～6の窒素原子含有複素環を示す。t、uは、それぞれ独立して0～10の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～4の整数を示す。

【0044】上記一般式の窒素原子含有二価カルボン酸(C1)の具体例としては、例えば、メチルジカルボキシメチルアミン、エチルジカルボキシルエチルアミン、2, 6-ビリジンジ酢酸、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジチオジプロピオン酸、アミノコハク酸、α-アミノグルタル酸、2-アミノ-3-ヒドロキシグルタル酸、ジグリコールアミド酸、o-カルボキシアニリノ酢酸などが挙げられ、好ましくは2, 6-ビリジンジ酢酸、ジグリコールアミド酸である。

【0045】窒素原子含有二価アルコール(C2)の具体例としては、例えば、N-エチルジメタノールアミン、N-イソプロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、2, 6-ビリジンジメタノール、2-(2-ピリジル)-1, 3-ブロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-ブロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、3-(ジエチルアミノ)-1, 2-ブロパンジオール、3-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-1, 2-ブロパンジオール、N-(3-クロロフェニル)-2, 2'-イミノジエタノール、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N,

N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルピペラジン、3-モルホリノ-1, 2-プロパンジオール、3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオールなどが挙がられる。これらの中でも、N-エチルジメタノールアミン、N-イソプロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、2, 6-ビリジンジメタノール、2-(2-ピリジル)-1, 3-ブロパンジオール、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンなどである。

【0046】これらの窒素含有成分(C)は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。窒素含有成分(C)の使用量は、窒素原子を含有しない多価カルボン酸成分(A)と窒素原子含有しない多価アルコール成分(B)の合計量に対して1～80モル%、好ましくは5～60モル%、より好ましくは10～40モル%である。

【0047】全多価カルボン酸成分(A+C1)と全多価アルコール成分(B+C2)の割合は、所望するポリエステルの分子量に合わせて適宜選択すればよいが、O/H/COOH(当量)比で、通常0.5～2.0、好ましくは0.6～1.5の範囲である。

【0048】本発明に使用するポリエステルは、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分、及びその他の任意成分であるカルボン酸及びアルコール成分を縮重合反応して得ることができる。最も好ましくは、多価高級カルボン酸成分(A)と多価アルコール成分(B)と窒素含有多価アルコール成分(C)とを縮重合反応して得られるものである。

【0049】縮重合反応は、常法に従えばよく、例えば反応温度が100～300℃、好ましくは150～280℃で行われ、特に不活性ガスの存在下で行うのが好ましい。必要に応じて、トルエン、キシレンなどの水と共に沸する非水溶性の有機溶媒を使用してもよく、また反応を減圧下で行ってもよい。また、エステル化縮重合反応時には、通常、エステル化触媒として、パラトルエンスルホン酸、硫酸、三フッ化ホウ素錯体、リン酸、塩酸、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、亜鉛、チタン、スズおよびアルキルチノキサイド、酸化チタンなどの種々の金属酸化物などが用いられるが、得られたポリエステルの耐酸化安定性の点で金属酸化物を使用するのが好ましい。

#### 【0050】有機溶剤

有機溶剤としては、通常のプライマー用途で一般に使用されるものであれば格別な制限なく、使用するポリエステルの種類に応じて適宜選定される。その具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘキ

サン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素類；エタノール、イソブロピルアルコールなどのアルコール類；蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素類、脂環式炭化水素類、エステル類、ケトン類などが好ましく、芳香族炭化水素類が特に好ましい。

【0051】これらの有機溶剤は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を併用して使用され、その使用量は、ポリエステル100重量部に対して、通常10～10,000重量部、好ましくは50～5,000重量部、より好ましくは100～1,000重量部の割合である。有機溶剤の使用量が上記範囲にある場合に、作業性、及び塗膜安定性に優れ好適である。

#### 【0052】バインダー化合物

本発明のプライマー組成物は、塗料やインキの付着性をより改善する為にバインダー化合物を添加することができる。バインダー化合物としては、通常のプライマー用途に使用されるものであれば特に限定されず、一般的にはバインダー樹脂やバインダーゴムが用いられる。

【0053】バインダー樹脂としては、プライマー組成物で一般に使用されるものであれば格別制限はなく、例えば、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂が用いられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、メタミン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられ、好ましくは不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂である。熱可塑性樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂及びその変性体（変性オレフィン系樹脂）、スチレン系樹脂及びその変性体（変性スチレン系樹脂）、アイオノマー樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、ポリアミド、飽和ポリエステル、ポリフェニレンエーテルなどが挙げられ、これらの中でも、オレフィン系樹脂およびその変性体、スチレン系樹脂およびその変性体などの炭化水素系熱可塑性樹脂が特に好ましい。

【0054】オレフィン系樹脂は、オレフィン類を主成分とする樹脂で、例えば、オレフィン類の単独重合体、2種以上のオレフィン類を用いたオレフィン系共重合体、オレフィン類とジエン化合物との共重合体、オレフィン類と極性ビニル化合物との共重合体などが挙げられる。

【0055】オレフィン系樹脂に用いられるオレフィン類は、分子内に炭素-炭素二重結合を一つ有する脂肪族炭化水素で、その炭素数は、特に制限はないが、通常、

2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。好ましい具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセノン、1-ドデセン、1-オクタデセンなどの分子末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン化合物が挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントンなどが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテンが特に好ましい。これらのオレフィン類の樹脂中の含有量は、通常40～100重量%、好ましくは60～100重量%、より好ましくは80～100重量%の範囲である。

【0056】オレフィン類と共に重合させるジエン化合物は、分子内に脂肪族性の炭素-炭素二重結合を2つ有する化合物で、例えば、共役ジエンと非共役ジエンに分類される。共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン、イソブレンなどが好ましい。非共役ジエンとしては、例えば、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンなどが挙げられ、好ましくはエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどである。

【0057】これらのジエン系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。樹脂中のジエン系化合物の含有量は、通常0～60重量%、好ましくは0～40重量%、より好ましくは0～20重量%である。

【0058】オレフィン類と共に重合させる極性ビニル化合物としては、極性基を有するビニル化合物であれば特に制限はされないが、好ましくはビニル位の炭素に直接極性基が結合した化合物が用いられる。極性基としては、例えば、ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む原子團からなるものが挙げられる。ヘテロ原子としては、周期律表の第2周期ないし第4周期で且つ第5B族または第6B族に属する原子を示し、具体的には、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられ、好ましくは窒素原子、酸素原子などで、より好ましくは酸素原子である。極性基の具体例としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基（オキシ基）、エステル基（カルボニルオキシ基及びオキシカルボニル基）、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルファニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、シアゾ基などが挙げられ、好ましくはヒドロキシル基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、アミド基などであ

る。

【0059】かかる極性基を有する極性ビニル化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アミド、不飽和アルコール、不飽和アルコールのエステル、不飽和エーテル、不飽和ケトンなどが挙げられる。これらの極性ビニル化合物の中でも、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸エステル、不飽和アルコール、不飽和アルコールのエステルなどが好ましく、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルコール、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルコールのエステルが特に好ましく、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルが最も好ましい。

【0060】上記不飽和カルボン酸、および不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アミドなどに用いられる不飽和カルボン酸は、炭素数が通常3~20、好ましくは3~10、より好ましくは3~6のものが用いられる。不飽和カルボン酸的好ましい例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタル酸、3-メチル-2-ペントン・二酸、2-メチル-2-ペントン・二酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などで、特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

【0061】不飽和カルボン酸無水物としては、上記不飽和カルボン酸の無水物であれば特に制限はないが、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネー-2、3-ジカルボン酸無水物などが好ましい例として挙げられる。

【0062】不飽和カルボン酸エステルとしては、上記不飽和カルボン酸のエステル化合物であれば特に制限はないが、好ましくは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル化合物で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラエチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ジタングオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのアクリル酸やメタクリ

ル酸などエステル化合物が挙げられる。これらの中でも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが好ましい。

【0063】上記不飽和アルコール、および不飽和アルコールのエステルや不飽和エーテルなどに用いられる不飽和アルコールは、炭素数が通常2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のものが用いられる。不飽和アルコールの好ましい例としては、例えば、ビニルアルコール、1-メチルビニルアルコール、アリルアルコール、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、p-ヒドロキシスチレンなどが挙げられ、これらの中でもビニルアルコール、1-メチルビニルアルコールなどが特に好ましい。

【0064】不飽和アルコールのエステルとしては、上記不飽和アルコールのエステル化合物であれば特に制限はないが、通常、不飽和アルコールの飽和カルボン酸エステルが用いられる。飽和カルボン酸としては、炭素数が通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のものが用いられる。飽和カルボン酸の具体例としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、オクタン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、エイコ酸などが挙げられ、好ましくは蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などである。不飽和アルコールのエステルの好ましい例としては、例えば、蟻酸ビニル、蟻酸アリル、酢酸ビニル、酢酸アリル、プロピオン酸ビニル、プロピオン酸アリル、酪酸ビニル、酪酸アリルなどが挙げられ、これらの中でも酢酸ビニル、酢酸アリルなどが最も好ましい。

【0065】不飽和エーテルとしては、上記不飽和アルコールのエーテル化合物であれば特に制限はないが、例えば、ヒドロキシメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルプロペニルエーテル、2-ヒドロキエチルイソプロペニルエーテルなどが好ましい例として挙げられ、好ましくはヒドロキシメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどである。

【0066】これらの極性ビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。樹脂中の極性ビニル化合物の含有量は、通常0~60重量%、好ましくは0~40重量%、より好ましくは0~20重量%である。

【0067】好ましいオレフィン系樹脂としては、例えば、高压法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1

一・ペンテンなどのオレフィン類の単独重合体；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体などのオレフィン類を2種以上用いた共重合体；エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体などのオレフィン類とジエン系化合物の共重合体；エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・クロトン酸共重合体、エチレン・マレイン酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体などのオレフィン類と極性ビニル化合物とのランダムあるいはブロック共重合体；などが挙げられる。

【0068】オレフィン系樹脂の変性体（変性オレフィン系樹脂）は、上記オレフィン系樹脂を極性化合物で変性したもので、具体的には、例えば、オレフィン系樹脂の塩素化物、オレフィン系樹脂に極性ビニル化合物を付加反応させた極性ビニル化合物付加物、オレフィン系樹脂に極性ビニル化合物をグラフト重合させた極性化合物グラフト重合体などが挙げられ、好ましくはオレフィン系樹脂の塩素化物、オレフィン系樹脂の極性ビニル化合物付加物である。極性ビニル化合物の例示および好ましい例示は、前記オレフィン類と共重合させる極性ビニル化合物の例示と同様である。

【0069】好ましい変性オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系単独重合体の塩素化物；ポリプロピレンなどのオレフィン系単独重合体のアクリル酸やマレイン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及びそれらの無水物などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和極性化合物付加物；エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン系共重合体のアクリル酸やマレイン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及びそれらの無水物などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和極性化合物付加物；などが挙げられる。これらの中でも、オレフィン系単独重合体の塩素化物；オレフィン系単独重合体の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその無水物などの付加物；オレフィン系共重合体の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその無水物などの付加物などが好ましい。

【0070】スチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、スチレン変成ポリフェニレンエーテル、スチレン-ブタジエンブロック（スチレン含有量=50重量%以上）共重合体、スチレン-イソブレンブロック（スチレン含有量=50重量%以上）共重合体及びそれらの水素化物などが挙げられる。

【0071】変性スチレン系樹脂としては、例えば、上記スチレン系樹脂を極性ビニル化合物で付加反応させた

ものなどが挙げられる。極性ビニル化合物の例示及びそれらの好ましい例示は、前記オレフィン類と共に重合させる極性ビニル化合物の例示と同様である。

【0072】バインダーゴムとしては、プライマー用途で使用されるものであれば格別制限はなく、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン（スチレン含有量=50重量%未満）共重合ゴム、スチレン-イソブレン-（スチレン含有量=50重量%未満）共重合ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン（スチレン含有量50重量%未満）共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合ゴム、スチレン-ブタジエンブロック（スチレン含有量=50重量%未満）共重合ゴム、スチレン-イソブレンブロック（スチレン含有量=50重量%未満）共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、クロロブレンゴムなどの共役ジエン系重合ゴム；塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴムなどの変性ポリエチレンゴム；オレフィン系共重合ゴム及びその変性体（変性オレフィン系共重合ゴム）；シリコーンゴムなどが挙げられる。これらの中でも、変性ポリエチレンゴム、オレフィン系共重合ゴム及びその変性体、シリコーンゴム、特にオレフィン系共重合ゴム及びその変性体を基材として用いると、本発明の改質効果がより顕著となり好ましい。また、主鎖の炭素-炭素二重結合量が少ない、例えばヨウ素価が100以下、好ましくは1~50、より好ましくは5~35のゴム成分が好適である。

【0073】オレフィン系共重合ゴムとしては、前記オレフィン系樹脂で例示したオレフィン類を2種以上、あるいは該オレフィン類とジエン系化合物などの共重合可能な単量体を共重合した共重合ゴムなどを挙げることができる。具体的には、例えば、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチene-1共重合体などのエチレンと炭素数3以上の末端オレフィン類との共重合ゴム；イソブテン（90~99.5重量%）・イソブレン（10~0.5重量%）共重合ゴムなどのオレフィン類と共に役ジエンとの共重合ゴム；エチレン・プロピレン・ジクロペンタジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合ゴムなどのエチレンと炭素数3以上の末端オレフィン類と非共役ジエンとの共重合ゴム；などが挙げられる。

【0074】変性オレフィン系共重合ゴムとしては、上記オレフィン系共重合ゴムを極性化合物で変性したものが挙げられる。具体的には、例えば、オレフィン系共重合ゴムの塩素化物、オレフィン系共重合ゴムのクロロスルfonyl化物、オレフィン系共重合ゴムに極性ビニル化合物を付加反応させた極性ビニル化合物付加物、オレフィン系共重合ゴムに極性ビニル化合物をグラフト重合させた極性化合物グラフト重合体などが挙げられ、好ましくはオレフィン系共重合ゴムの塩素化物、オレフィン系共重合ゴムのクロロスルfonyl化物及びオレフィン系共

重合ゴムの極性ビニル化合物付加物である。極性ビニル化合物の例示および好ましい例示は、前記オレフィン系樹脂中の極性ビニル化合物の例示と同様である。

**【0075】**これらのバインダー化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができ、その使用量は、本発明のポリエステル100重量部に対して、通常10～150重量部、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部の範囲である。

#### 【0076】プライマー組成物

本発明のプライマー組成物は、上記成分を常法に従い混合して得ることができる。また、本発明のプライマー組成物は、必要に応じて、通常のプライマー用途で一般に使用される配合剤を添加することができる。

**【0077】**かかる配合剤の具体例としては、例えば、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-オクチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、p-イソプロポキシ-ジフェニルアミン、ジ-o-トリルエチレンジアミンなどの各種安定剤（酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤、紫外線安定剤、紫外線防止剤等）；ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジラウリルフタレート、ジ-2-オクチルフタレート、ジ-n-ブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシル-4-チオアゼレート、ジエチルセバケート、ジ-n-ブチルマレート、ジエチルマレートなどの可塑剤；酸化チタン、亜鉛華、鉛白、鉛丹、亜酸化銅、鉄黒、カドミウムイエロー、モリブデンレッド、銀朱、黄鉛、酸化クロム、紺青、カーボンブラック、硫酸バリウム、アルミニウムホワイト、ホワイトカーボンなどの無機顔料、有機顔料等の着色剤；フェライト等の導電性付与剤；炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、ドロマイト、クレー、タルク、酸化亜鉛、ガラス繊維等の無機充填剤；シリカ、カーボンブラックなどの補強剤；ハログン化スクシンイミド、ハログン化イソシアヌル酸、ハログン化ヒンダントインなどの有機活性ハロゲン化合物；フェライトなどの導電性付与剤；帶電防止剤；核剤；難燃剤；オイルなどの各種添加剤が挙げられる。

**【0078】**これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができ、その配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決められ

る。

#### 【0079】基材

本発明のプライマー組成物は、各種の基材表面への塗料の付着性を改善するために有効である。基材としては、各種合成樹脂やゴム及びそれらの発泡体などが挙げられる。これらの基材としては、通常、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、回転成形等の公知の成形法によって成形された任意の成形体が用いられる。また、金属その他無機材料の成形体表面に、合成樹脂やゴムなどからなる被覆層が形成されてなる基材であってもよい。

**【0080】**基材自体または表面被覆層を構成する樹脂は、格別限定されるものではなく、通常樹脂工業で一般に使用されるものを用いることができる。樹脂の具体例としては、前記プライマー組成物中に配合されるバインダー樹脂について例示したものと同様なものが挙げられる。これらの中でも、オレフィン系樹脂及びその変性体が好ましく用いられ、その具体例もプライマー組成物中に配合されるバインダー樹脂の場合と同様である。

**【0081】**基材自体または表面被覆層を構成するゴムは、格別限定されるものではなく、通常ゴム工業で一般に使用されるものを用いることができる。ゴムの具体例としては、前記プライマー組成物中に配合されるバインダーゴムについて例示したものと同様なものが挙げられる。これらの中でも、オレフィン系共重合ゴム及びその変性体が好ましく用いられ、その具体例もプライマー組成物中に配合されるバインダーゴムの場合と同様である。

**【0082】**本発明のプライマー組成物を適用する基材には、タルク、亜鉛華、ガラス繊維、チタン白、炭酸カルシウムなどの無機充填剤、補強剤、軟化剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤などの各種安定剤、顔料、架橋剤などを含有せしめてもよい。

**【0083】**本発明のプライマー組成物を適用する基材成形品の具体例としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等を用いたSMC成形品、ポリウレタン樹脂やジシクロペンタジエン系樹脂のRIM成形品、カチオン電着塗装鋼板などの樹脂基材；ウエザーストリップやガラスランなどの自動車用外装材、防水マット、止水グロメット、ゴルフボール、産業用ロール、導電ロール、各種塗装パッキン、建築用ウエザーストリップなどのゴム基材；ポリプロピレンと合成ゴムからなる自動車用パンパー等の成形品などの樹脂／ゴム混合基材などが挙げられる。

#### 【0084】成形体

本発明のプライマー層を含む成形体は、基材表面にプライマー組成物を塗布し、乾燥させて基材表面にプライマー層を形成した後、その表面上に塗料を塗布することにより製造できる。

**【0085】**基材表面へのプライマー組成物の塗布は、常法に従って行えばよく、例えば、プライマー組成物を

刷毛塗り、ディッピング、吹き付け、スピンドルコート、ロールコーティングなどの方法で塗布し、溶媒を揮発させて行うことができる。塗布は、常温で行えばよく、塗布した後、自然乾燥や加熱強制乾燥など適宜の方法によって乾燥され、塗膜を形成することができる。

【0086】塗布量は、溶剤を除去したプライマー層の厚さが0.1~100μm、好ましくは0.5~50μm、より好ましくは1~30μmになるようにすると、基材と塗料との密着性が十分に高くなり好適である。

【0087】プライマー層表面上に適用する塗料は、工業一般に使用される塗料であれば特に制限はなく、例えば、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、アクリル変成アルキッド樹脂塗料、アミナルキッド樹脂塗料などが好適である。

【0088】塗料のプライマー表面への塗布は、常法に従って行えるが、例えば、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り塗装などの方法が挙げられる。また、塗料の塗布は、下塗りした後、上塗りする方法によって行ってよい。塗料を塗布した後、ニクロム線、赤外線、高周波

(UHF)などによって加熱硬化させる方法が採られるが、その方法は、基材表面の材質、形状、使用する塗料の性状などによって適宜選択される。

【0089】本発明のプライマー組成物は、基材同士を接着させる場合にバインダーとしての機能を発揮することができる。例えば、本発明のプライマー組成物を、エチレン-プロピレン系加硫ゴム基材に塗布後、その上に軟質、半硬質発泡ウレタン基材を発泡形成することにより、発泡ウレタンとエチレン-プロピレン系加硫ゴムとからなる密着性の優れた製品を得ることができる。軟質発泡ウレタン材料の例としては、ポリプロピレングリコール系ポリオール(分子量3000)100重量部、水4重量部、トリエチレンジアミン0.1重量部、スタナスオクトエート0.4重量部、トルエンジイソシアネート10.5重量部よりなるものが挙げられる。

【0090】また、線状高分子ウレタンを塗料または接着材として用いる場合、エチレン-プロピレン系加硫ゴム基材に本発明のプライマー組成物を塗布後、線状高分子ウレタンを有機溶剤に溶解して、塗布するとその密着性を向上させることができる。

### 【0091】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特に断わりがない限り重量基準である。実施例において用いた加硫ゴム基材は次のように調製した。エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ポリマー(ヨウ素価=1.5、エチリデンノルボルネン含有量=7重量%、日本合成ゴム社製;EP-103A)100重量部、カーボンブラック7.0重量部、鉛油3.5重量部、亜鉛華5重量部、ステ

アリン酸1重量部、加硫促進剤2重量部、イオウ1.5重量部からなるゴム配合物を160℃で30分間加硫を行い、加硫ゴム基材を得た。

【0092】なお、物性の測定は、下記の方法に準拠した。

#### (1) 重量平均分子量

ポリエステルの重量平均分子量は、GPC法に従って、標準ポリスチレン換算量として測定した。

#### (2) 塩基価

ポリエステルの塩基価は、JIS K2501に準じて測定した。

#### (3) 水酸基価及び酸価

ポリエステルの水酸基価および酸価は、“基準油脂分析試験法”(日本油化学会)に記載される下記に準じて測定した。

水酸基価 2, 4, 9, 2-83

酸価 2, 4, 1-83

#### (4) 180°剥離強度試験

剥離強度試験は、JIS D0202に準じて測定した。すなわち、ゴム基材表面上に形成した塗膜を、カッターノコに刃が届くまで、1cm幅に切れ目を入れ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50cm/分の速度で180°方向に引っ張って、剥離強度(kg/cm<sup>2</sup>)を求めた。

#### 【0093】製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管及び窒素ガス導入管を備えた1000cc用四つ口フラスコに、重合脂肪酸(酸価1.93、モノマー酸8.0%、ダイマー酸7.5.0%、トリマー酸17.0%;ハリマ化成社製 ハリダイマー200)420.0g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール25.5g、N-ブチルジエタノールアミン102.4g及び触媒としてモノブチルチノキサイド0.26gを仕込んだ。(COOH/OH当量比=1.10)

【0094】窒素ガス導入しながら攪拌を行い、100℃まで昇温した。続いて、反応中に生成する水及び未反応のジオールを除去しながら、100℃から250℃まで6時間を要して昇温した。その後260℃で脱水を行いながら、10時間反応を続けた。得られたポリエステルAは重量平均分子量7,600、酸価0.2mgKOH/g、水酸基価14mgKOH/g、塩基価69.3mgKOH/gであった。

#### 【0095】製造例2

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管及び窒素ガス導入管を備えた1000cc用四つ口フラスコに、重合脂肪酸(酸価1.92、モノマー酸0.5%、ダイマー酸8.0.5%、トリマー酸17.5%;ハリマ化成社製 ハリダイマー270S)454.0g、3-エチル-1,5-ヘプタンジオール62.8g、2,6-ヒリジンジメタノール49.3g及び触媒としてモノブチルチノキ

キサイド0.26gを仕込んだ。(COOH/OH当量比=1.15)

【0096】窒素ガス導入しながら攪拌を行い、100℃まで昇温した。続いて、反応中に生成する水及び未反応のジオールを除去しながら、100℃から260℃まで6時間をして昇温した。その後260℃で脱水を行なながら、10時間反応を続けた。得られたポリエステルBは重量平均分子量8,500、酸価0.2mg KOH/g、水酸基価13mg KOH/g、塩基価34.4mg KOH/gであった。

#### 【0097】製造例3

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管及び窒素ガス導入管を備えた1000cc用四つ口フラスコに、重合脂肪酸(酸価19.5、モノマー酸0.5%、ダイマー酸97.0%、トリマー酸2.5%;ハリマ化成社製 ハリダイマー300)460.0g、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール69.7g、2-(2-ピリジル)-1,3-プロパンジオール43.9g及び触媒としてモノブチルチンオキサイド0.26gを仕込んだ。(OH, COOH当量比=1.20)。

【0098】窒素ガス導入しながら攪拌を行い、100℃まで昇温した。続いて、反応中に生成する水及び未反応のジオールを除去しながら、100℃から260℃まで6時間をして昇温した。その後260℃で脱水を行なながら、10時間反応を続けた。得られたポリエステルCは重量平均分子量5,600、酸価0.1mg KOH/g、水酸基価20mg KOH/g、塩基価26.8mg KOH/gであった。

#### 【0099】実施例1

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ポリマー(E P - 1 0 3 A) 1 0 0 重量部と製造例1で調製したポリエステルA 1 0 0 重量部とをキシレン300重量部に溶解してプライマー組成物を調整した。このプライマー組成物に加硫ゴム基材をディッピングし、常温で上記溶剤を蒸発させた後、その加硫ゴム基材表面に末端NCO基を有するウレタンプレポリマー(オーフレックスNo.500、大橋化学工業社製)を乾燥膜厚60μmになるように塗布し、100℃で10分間硬化させた。180°剥離強度試験を行った結果、剥離強度は3.8kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0100】実施例2

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ポリマー(E P - 1 0 3 A) 1 0 0 重量部と製造例2で調製したポリエステルB 80重量部とをキシレン300重量部に溶解してプライマー組成物を調整した。このプライマー組成物に加硫ゴム基材をディッピングし、常温で上記溶剤を蒸発させた後、その加硫ゴム基材表面に末端NCO基を有するウレタンプレポリマー(オーフレックスNo.500、大橋化学工業社製)を乾燥膜厚60μmになるように塗布し、80℃で30分間硬化させ

た。180°剥離強度試験を行った結果、剥離強度は3.9kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0101】実施例3

エチレン-プロピレン-ジシクロペニタジエン共重合ポリマー(ヨウ素価=12、ジシクロペニタジエン含有量=6重量%;三井石油化学社製E P T 1 0 3 5) 1 0 0 重量部と製造例3で調製したポリエステルC 1 0 0 重量部とをキシレン300重量部に溶解してプライマー組成物を調整した。このプライマー組成物に加硫ゴム基材をディッピングし、常温で上記溶剤を蒸発させた後、その加硫ゴム基材表面にアミノアルキッド樹脂塗料(一液タイプ;ソフレックス#1211、関西ペイント社製)を乾燥膜厚30μmになるように塗布し、120℃で10分間硬化させた。180°剥離強度試験を行った結果、剥離強度は6.3kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0102】比較例1

実施例1で使用したポリエステルAの代わりにエステルレジン20(東洋紡績社製、飽和ポリエチル)を用い、有機溶剤としてキシレンの代わりにキシレン/メチルエチルケトン(=9/1)混合溶剤を用い、その他の操作は実施例1と同じにしてプライマー組成物を調整し、さらにゴム基材の塗装を行い、180°剥離強度試験を行った。その剥離強度は、0.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0103】比較例2

実施例2で使用したポリエステルBの代わりにポリテール(三菱化学社製、水酸基含有ポリオレフィン樹脂)を用い、その他の操作は実施例1と同じにしてプライマー組成物を調整し、さらにゴム基材の塗装を行い、180°剥離強度試験を行った。その剥離強度は、1.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0104】実施例4

製造例1で調製したポリエステルA 1 0 0 重量部とエポキシ樹脂エピコート828(シェル化学社製)50重量部とをトルエン600重量部に溶解してプライマー組成物を調整した。このプライマー組成物をイソプロピルアルコールで表面を拭いたポリプロピレン(SK712;昭和電工社製)の角板に1.5μmになるように噴霧塗布した後、上塗り塗料ソフレックス1200(関西ペイント社製)を乾燥膜厚40μmになるように塗布した。室温で10分間放置後、120℃のオープン中で30分間焼き付けを行い、180°剥離強度試験を行った。その剥離強度は、1.9kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0105】実施例5

製造例3で調製したポリエステルC 1 0 0 重量部と塩素化ポリプロピレン(塩素化率25%)50重量部とをトルエン600重量部に溶解してプライマー組成物を調整した。このプライマー組成物をイソプロピルアルコールで表面を拭いたポリプロピレン(SK712;昭和電工社製)の角板に1.5μmになるように噴霧塗布した後、

上塗り塗料R-271（日本ビーケミカル社製）を乾燥膜厚4.0 μmになるように塗布した。室温で10分間放置後、85℃のオーブン中で30分間焼き付けを行い、180°剥離強度試験を行った。その剥離強度は、1.4 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0106】比較例3

特開平6-329977号公報の方法に従い、スチレン-イソブレン-ステレントリプロック共重合体の水添物ハイブラーHVS-3（クラレ社製）に2-ヒドロキシプロピルアクリレートを6.3重量%グラフトした変成重合体150部をトルエン850重量部に溶解したプライマー組成物を用いて、実施例4と同様に塗膜を作成し、180°剥離強度試験を行った。その剥離強度は、0.5 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0107】

【実施態様】発明の好ましい実施態様は、以下に示す通りである。

(1) 重量平均分子量が1,000～1,000,000で塩基価が1～200mg KOH/gのポリエステルと有機溶媒とを含んでなるプライマー組成物。

(2) ポリエステルが、多価カルボン酸成分(A)と多価アルコール成分(B)と分子内に少なくとも1つの窒素原子を有する多価カルボン酸(C1)および分子内に少なくとも1つの窒素原子を有する多価アルコール(C2)から選ばれる少なくとも一つの窒素原子含有成分(C)とを縮重合して得られるものある(1)記載のプライマー組成物。

(3) 窒素含有成分(C)の使用量が、窒素原子を含まない多価カルボン酸成分(A)と窒素原子を含まない多価アルコール(B)の合計量に対して1～80モル%である(2)記載のプライマー組成物。

(4) 全多価カルボン酸成分(A+C1)と全多価アルコール成分(B+C2)の割合が、OH/COOH(当量)比で0.5～2.0である(2)または(3)記載のプライマー組成物。

(5) 多価カルボン酸成分(A)が、二価カルボン酸50～100重量%と三価以上のカルボン酸50～0重量%からなるものである(2)～(4)のいずれかに記載のプライマー組成物。

【0108】(6) 二価カルボン酸が、高級カルボン酸である(5)記載のプライマー組成物。

(7) 高級カルボン酸の炭素数が8以上である(6)記載のプライマー組成物。

(8) 高級カルボン酸が、スペリン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルイソフタル酸、セバシン酸、ブラシル酸、ポリアルキレン琥珀酸およびダイマー酸から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリアルキレン琥珀酸およびダイマー酸から選ばれる少なくとも1種である(7)記載のプライマー組成物。

(9) 三価以上のカルボン酸が、三価以上の高級カルボン酸である(5)～(8)のいずれかに記載のプライマー組成物。

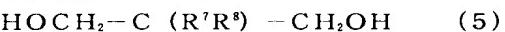
(10) 三価以上の高級カルボン酸の炭素数が8以上である(9)記載のプライマー組成物。

【0109】(11) 三価以上の高級カルボン酸が、トリメシン酸およびトリマー酸から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはトリマー酸である(10)記載のプライマー組成物。

(12) 多価アルコール成分(B)が、二価アルコール50～100重量%と三価以上のアルコールおよび分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種を50～0重量%とからなるものである(2)～(11)のいずれかに記載のプライマー組成物。

(13) 二価アルコールが、アルカンジオール類、シクロアルカンジオール類、芳香族系ジオール類、オリゴオキシアルキレングリコール類、ポリオキシアルキレングリコール類、エステルジオール類およびヒンダードグリコール類から選ばれる少なくとも1種である(12)記載のプライマー組成物。

(14) 三価以上のアルコールが、グリセロール化合物、糖類および一般式(5)



(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、アルキル基またはヒドロキシル基を有するアルキル基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の少なくとも一つがヒドロキシル基を有するアルキル基である。)から選ばれる少なくとも1種である(12)または(13)記載のプライマー組成物。

(15) エポキシ化合物が、重合脂肪酸のダイマー酸グリシジルエステル、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテルまたは脂肪族二塩基酸のグリシジルエーテルである(12)または(13)記載のプライマー組成物。

【0110】(16) 窒素原子含有成分(C)が、窒素原子を窒素原子含有基や窒素原子含有複素環などの形として分子内に有する多価カルボン酸(C1)または多価アルコール(C2)である(2)～(15)のいずれかに記載のプライマー組成物。

(17) 窒素原子含有基が、アミノ基、アミド基、ヒドログリジン基、アゾ基、ジアゾ基、シアノ基、ニトロ基またはイソシアナト基であり、特に好ましくはアミノ基である(16)記載のプライマー組成物。

(18) アミノ基が第3級アミノ基である(17)記載のプライマー組成物。

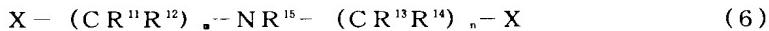
(19) 第3級アミノ基が一般式-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>(式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。)で表されるものである(18)記載のプライマー組成物。

(20) 窒素原子含有複素環が、アジリジン環、ピロリ

ジン環、ピペリジン環、ピラゾール環、モルホリン環、ピペラジン環、ピロール環、ピリジン環、ピリミジン環、プリン環、キノリン環またはトリアジン環である

(16) 記載のプライマー組成物。

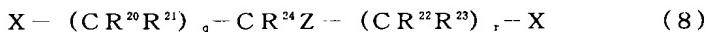
【0111】(21) 窒素原子含有複素環が、第3級ア\*



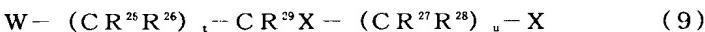
(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、R<sup>15</sup>は分岐してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xはヒドロキシル※



(式中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、Xはヒドロキシル基またはカル★



(式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、R<sup>24</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、Xはヒドロキシル基またはカルボキ☆



(式中、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、R<sup>29</sup>は水素原子、分岐してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xはヒドロキシル基またはカルボキシル基、Wは窒素原子含有基または窒素原子含有複素環、t、uは1～10の整数を示す。)で表される少なくとも1種の化合物である  
(16)～(21)のいずれかに記載のプライマー組成物。

(23) 有機溶剤の使用量が、ポリエステル100重量部に対して10～10,000重量部である(1)～(19)のいずれかに記載のプライマー組成物。

(24) 有機溶剤が、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、アルコール類、エステル類およびケトン類から選ばれる少なくとも1種である(1)～(23)のいずれかに記載のプライマー組成物。

(25) さらにバインダー化合物を含んでなる(1)～(24)のいずれかに記載のプライマー組成物。

【0112】(26) バインダー化合物が、バインダー樹脂および／またはバインダーゴムである(25)記載のプライマー組成物。

(27) バインダー樹脂が、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂である(26)記載のプライマー組成物。

(28) 热硬化性樹脂が、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、メタミン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂またはポリウレタン樹脂である(27)記載のプライマー組成物。

(29) 热可塑性樹脂が、炭化水素系熱可塑性樹脂である(27)または(28)記載のプライマー組成物。

(30) 炭化水素系熱可塑性樹脂が、オレフィン系樹脂及びその変性体(変性オレフィン系樹脂)、またはスチレン系樹脂及びその変性体(変性スチレン系樹脂)であ

\* ミン含有複素環である(20)記載のプライマー組成物。

(22) 窒素原子含有多価成分が、下記一般式(6)～(9)



(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、R<sup>15</sup>は分岐してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xはヒドロキシル※



(式中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、Xはヒドロキシル基またはカル★



(式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、R<sup>24</sup>は水素原子または分岐してもよいアルキル基、Xはヒドロキシル基またはカルボキ☆



り、好ましくはオレフィン系樹脂及びその変性体である(29)記載のプライマー組成物。

【0113】(31) オレフィン系樹脂が、オレフィン類の単独重合体、2種以上のオレフィン類を用いた共重合体、オレフィン類とジエン化合物との共重合体またはオレフィン類と極性ビニル化合物との共重合体である(30)記載のプライマー組成物。

(32) オレフィン系樹脂が、オレフィン類40～100重量%とジエン化合物および／または極性ビニル化合物60～0重量%とからなるものである(31)記載のプライマー組成物。

(33) ジエン化合物が、共役ジエン系化合物または非共役ジエン系化合物である(31)または(32)記載のプライマー組成物。

(34) 極性ビニル化合物が、極性基を有するビニル化合物であり、好ましくは極性基に対してα、β-一位に炭素-炭素二重結合基(ビニル基)を有するα、β-不饱和(ビニル)極性化合物である(31)または(32)記載のプライマー組成物。

(35) 極性基が、ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む原子団からなるものである(34)記載のプライマー組成物。

【0114】(36) ヘテロ原子が、周期律表の第2周期ないし第4周期で且つ第5B族または第6B族に属する原子であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子またはリン原子である(35)記載のプライマー組成物。

(37) 極性基が、ヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基(オキシ基)、エステル基(カルボニルオキシ基及びオキシカルボニル基)、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド

基、ヒドラゾ基、アゾ基またはジアゾ基である（35）記載のプライマー組成物。

（38）極性ビニル化合物が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アミド、不飽和アルコール、不飽和アルコールのエステル、不飽和エーテルまたは不飽和ケトンであり、好ましくは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルコールまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルコールのエステルである（34）記載のプライマー組成物。

（39）変性オレフィン系樹脂が、（31）～（38）のいずれかに記載のオレフィン系樹脂の変性体である（30）記載のプライマー組成物。

（40）変性体が、塩素化物、極性ビニル化合物の付加物、極性ビニル化合物のグラフト共重合体である（39）記載のプライマー組成物。

【0115】（41）極性ビニル化合物が、（34）～（38）のいずれかに記載のものである（40）記載のプライマー組成物。

（42）スチレン系樹脂が、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、スチレン変成ポリフェニレンエーテル、スチレン-ブタジエンプロック（スチレン含有量50重量%以上）共重合体、スチレン-イソブレンプロック（スチレン含有量50重量%以上）共重合体及びそれらの水素化物から選ばれる少なくとも1種である（30）記載のプライマー組成物。

（43）変性スチレン系樹脂が、（42）記載のスチレン系樹脂の変性体である（30）記載のプライマー組成物。

（44）変性体が、極性ビニル化合物の付加物である（43）記載のプライマー組成物。

（45）極性ビニル化合物が、（34）～（38）のいずれかに記載のものである（44）記載のプライマー組成物。

【0116】（46）バインダーゴムが、変性オレフィン系ゴム、オレフィン系共重合ゴムである（26）～（45）のいずれかに記載のプライマー組成物。

（47）基材と該基材表面上に形成された（1）～（46）のいずれかに記載のプライマー組成物からなるプライマー層とから構成されてなる成形体。

（48）基材、該基材表面上に形成された（1）～（46）のいずれかに記載のプライマー組成物からなるプライマー層、および該プライマー層表面上に形成された塗膜からなる塗装された成形体。

#### 10 【0117】

【発明の効果】本発明のプライマー組成物は、合成樹脂、ゴムなどからなる基材と種々の塗料との接着性を大幅に改善できる。特に、ポリオレフィンやエチレン-アロピレン共重合体ゴムなどの極性が小さい重合体からなる基材であっても、特別な前処理せずに、塗料との接着性を高めることができる。また、本発明のプライマー組成物は、上記塗装プライマーとしての用途以外にも、接着性や印刷性などの改良効果もあり、広く基材の表面特性を改良できるものである。

20 【0118】したがって、本発明のプライマー組成物は、これらの特性を活かして、電気、電子、自動車等の部品、包装用材料及び飲料用、化粧用等の容器として有用であり、特に、オーディオカセット、ビデオカセット、テレビ部品、クーラー用ファン、扇風機用ファン、電気機器のハウジング、複写機の用紙収納ケース、電気掃除機のダクトケース、電気掃除機のフレキシブルホース、ICカードケース、フロッピーディスク用ケース、衣装用ケースなどのケース類、インストルメントパネル等の自動車用内装材、バンパー、サイドプロテクトパネル、リヤースポイラー、サイドエアダム、ドアミラー、ホイルカバー、ウエザーストリップ、ガラスラン等の自動車外装材、止水グロメット、防水シート、防水マット、ゴルフボール、ラミネート加工紙包装材、電気、電子部品のフィルム包装材、化粧品用ブローボトル、調味料用ブローボトル、チューブ状容器、カップ状容器、産業用ロール、導電ロール、各種塗装パッキン、建築用ウエザーストリップなどの表面改質用途に適している。

【0116】（46）バインダーゴムが、変性オレフィン系ゴム、オレフィン系共重合ゴムである（26）～（45）のいずれかに記載のプライマー組成物。